

## ТВЕРДЫЕ ПРОДУКТЫ ЗАХВАТА $\text{NO}_3$ НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ

© 2019 г. В. В. Зеленев<sup>1\*</sup>, Е. В. Апарина<sup>1</sup>, В. И. Козловский<sup>1</sup>,  
И. В. Сулименков<sup>1</sup>, Д. А. Кардонский<sup>2</sup>, А. Е. Носырев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Филиал Института энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе  
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия

\*E-mail: zelenov@binet.ac.ru

Поступила в редакцию 27.06.2018;

после доработки 27.06.2018;

принята в печать 20.08.2018

С использованием проточного реактора с подвижной вставкой, сопряженного с масс-спектрометром для кинетических исследований, проводилась обработка сажевого покрытия радикалами  $\text{NO}_3$  до момента полного прекращения захвата поверхностью этих радикалов. На основе хроматографического и масс-спектрометрического анализов состава исходной метановой сажи и твердых продуктов ее реакции с окисляющим газофазным реагентом  $\text{NO}_3$  установлено, что одними из основных продуктов этой гетерогенной реакции являются производные фталевой кислоты, соединения группы парафинов и производные ацетофенона. В составе необработанной сажи присутствуют арены вплоть до четырехзвенных ароматических молекул. Нитросоединения в исходной саже и в продуктах ее обработки радикалами  $\text{NO}_3$  не обнаружены.

*Ключевые слова:* химия тропосферы,  $\text{NO}_3$ , сажа, захват, твердые продукты захвата, фталаты.

DOI: 10.1134/S0207401X19010163

### ВВЕДЕНИЕ

Радикал  $\text{NO}_3$  является важным окислителем ночной тропосферы. По данным полевых измерений его относительная концентрация в загрязненных регионах составляет 20–400 ppt при скорости образования 1–2 ppt в час [1–3]. Основные каналы стока  $\text{NO}_3$  – это его реакции с летучими органическими компаундами природного и антропогенного происхождения, а также конверсия  $\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$  и захват на аэрозолях [4].

Аэрозоли с частицами микронного и субмикронного размеров широко распространены в атмосфере. Большую часть твердого органического аэрозоля составляет сажа, а глобальная эмиссия сажевого аэрозоля достигает 12.6–24 Тг/год [5–7]. Сажевый аэрозоль влияет на глобальный излучательный баланс планеты и может служить центром нуклеации облаков [8, 9]. Сажа образуется при неполном сгорании топлив и биомасс, при лесных пожарах и состоит из нерастворимого в воде углеродного остова и растворимой органической фракции частично окисленных углеводородов, либо связанных с ядром, либо образующих адсорбированный слой на поверхности частицы. Подтверждено наличие функциональных групп на поверхности сажевых частиц, включая алканы,

алкены, алкины, ароматические, карбонильные и эфирные группы, а также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), или арены [10, 11]. По определению, ПАУ состоят из нескольких бензольных колец, содержащих только С и Н в линейной, угловой или кластерной конфигурациях. Указанные органические компоненты могут играть значительную роль в химии сажи [10, 12].

Первой стадией образования сажи считается формирование частиц размером 5–10 нм вследствие реактивной коагуляции молекул ПАУ [13, 14]. В частности, все системы горения производят значительные количества ПАУ, которые оказывают канцерогенное, мутагенное и нейротоксическое воздействия на человека [15, 16]. Эволюция атмосферных ПАУ может происходить в физико-химических процессах их взаимодействия с активными газовыми компонентами. При этом возможно образование еще более токсичных продуктов – нитро-ПАУ [17, 18]. До настоящего времени достоверно не установлено, образуются ли нитроарены непосредственно в процессах горения или же при взаимодействии  $\text{NO}_x$  в тропосфере с аэрозолем, содержащим арены на поверхности. В частности, реакции основного ночного окислителя  $\text{NO}_3$  с аренами могут служить суще-

ственным каналом стока NO<sub>3</sub> в атмосфере, а также изменять свойства ПАУ в аспекте их токсичности.

Существует предположение, что сажа обладает восстанавливающими свойствами при взаимодействии с NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, причем эти процессы не являются каталитическими, т.е. в этих реакциях расходуются активные центры сажевых частиц, что приводит к модификации поверхности и образованию окисленных функциональных групп [8]. К настоящему времени имеется много лабораторных исследований по захвату NO<sub>2</sub> на различных типах сажевых субстратов, однако известно всего несколько работ, связанных с захватом NO<sub>3</sub> на сажевых покрытиях различной природы. Измерялись коэффициенты захвата ( $\gamma$ ) нитрат-радикала и газофазные продукты его реакции (NO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HONO, HNO<sub>3</sub>) [19–22]. В работе [20] исследовали захват совокупности реагентов NO<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности частиц электроискрового сажевого аэрозоля в большой аэрозольной камере при времени взаимодействия в несколько дней, температуре 294 К и относительной концентрации газофазных реагентов 0.2–6 ppb в сухом воздухе. Вычисленный коэффициент захвата для NO<sub>3</sub> составляет  $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ .

Коэффициенты захвата NO<sub>3</sub> на покрытии из метановой сажи измеряли в работе [21] с использованием струевого реактора с сажевым покрытием стенок и подвижным инжектором, через который подавали газофазный реагент при  $T = 298$  К,  $[NO_3] = (0.7 \div 4) \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup>, давление в реакторе – 2–4 Торр, масса сажи – 1.6–6.4 мг, а поток реагента состоял из смеси NO<sub>3</sub> + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в различных соотношениях. Захват на свежем сажевом покрытии протекает эффективно с величиной  $\gamma_0 \sim 0.1$ , а спустя 180 мин  $\gamma_{ss} = 0.0054 \pm 0.0027$ . С учетом удельной поверхности сажи квазистационарный коэффициент захвата при этих условиях оценен как  $\gamma_{ss} = 8.3 \cdot 10^{-4}$ . Расчет показал, что в условиях ночной загрязненной тропосферы радикалы NO<sub>3</sub> при их относительном содержании 50 ppt окисляют 90% поверхности сажи за 5 мин. В работе [19] изучали, в частности, гетерогенные реакции NO<sub>3</sub> с сажей гексана, получаемой в лабораторном пламени в реакторе Кнудсена низкого давления с масс-спектральным детектированием газофазных продуктов при  $T = 298$  К и массе наносимой сажи 1.5–20 мг; образец откачивали в течение 10 мин перед началом измерений. Газофазными продуктами захвата NO<sub>3</sub> на покрытии из гексановой сажи были NO, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HONO и HNO<sub>3</sub>. Коэффициенты захвата  $\gamma_0$  (начальный) и  $\gamma_{ss}$  (стационарный), рассчитанные по геометрической поверхности подложки, растут с уменьшением концентрации NO<sub>3</sub>. При некоторой пороговой концентрации  $[NO_3] = 2.7 \cdot 10^{11}$  см<sup>-3</sup> величина  $\gamma_{ss} = 0.3$ , а при

$[NO_3] = 2 \cdot 10^{12}$  см<sup>-3</sup> выше пороговой  $\gamma_{ss}$  не зависит от концентрации и составляет  $5 \cdot 10^{-2}$ . Зависимость  $1/\gamma$  от концентрации ниже концентрационного предела выявляет сложный механизм для реакции NO<sub>3</sub> + сажа. В нашей предыдущей работе [22] была исследована зависимость начального коэффициента захвата NO<sub>3</sub> на покрытии из метановой сажи при  $T = 256$  и 297 К от концентрации NO<sub>3</sub> ( $2.4 \cdot 10^{12}$ – $3.6 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>) с использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрации. Установлено, что в указанном диапазоне концентраций захват на покрытии из сажи NO<sub>3</sub>, в отличие от захвата NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, происходит по механизму ударной рекомбинации. При этом на один активный поверхностный центр расходуются порядка 100 радикалов NO<sub>3</sub> при 297 К и около 50 радикалов NO<sub>3</sub> при 256 К. На базе лэнгмюровской концепции адсорбции были сделаны оценки элементарных параметров, определяющих процесс захвата NO<sub>3</sub> на сажевом покрытии: константа скорости десорбции, теплота адсорбции, а также константа скорости бимолекулярной гетерогенной реакции переработки активных поверхностных центров и ее энергия активации.

Из экспериментальных данных по захвату NO<sub>3</sub> на сажевых покрытиях различного типа следует, что значения полученных коэффициентов захвата велики, т.е. эти процессы в атмосфере протекают эффективно. Также строились предположительные схемы взаимодействия радикала NO<sub>3</sub> с поверхностными углеродными центрами, однако в литературе отсутствуют экспериментальные данные по твердым продуктам захвата. Таким образом, для построения адекватной модели захвата NO<sub>3</sub> на сажевом покрытии необходима информация о продуктах, образующихся на твердой поверхности субстрата.

Цель данной работы состояла в наработке твердых продуктов захвата NO<sub>3</sub> на пленочном покрытии из метановой сажи, имитирующем атмосферный аэрозоль, и последующей идентификации твердых продуктов этого гетерогенного процесса. Анализ твердых образцов, а также необработанной сажи проводили методом масс-спектрометрии высокого разрешения, а также на тандемном приборе газовой хроматограф/масс-спектрометр (ГХ/МС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Реактор с потоком и с подвижной вставкой*

Наработку твердых продуктов захвата NO<sub>3</sub> на пленочном покрытии из метановой сажи проводили в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее исходным сажевым покрытием. Реактор сопряжен с секторным магнитным масс-спектрометром высокого разрешения. По-

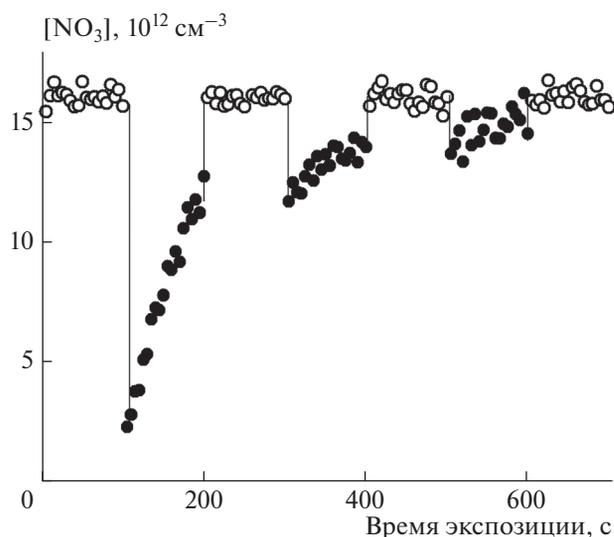
дробное описание установки приводилось ранее [23]. Отметим кратко основные особенности. Основной поток гелия протекает через термостатированную ампулу с замороженной  $N_2O_5$ , термоячейку, в которой происходит разложение  $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ , цилиндрический реактор и регулируемый вентиль откачки. Все внутренние поверхности реактора и вентиля покрыты тефлоновой пленкой (Teflon FEP). Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с нанесенной на него сажей может перемещаться с помощью внешнего магнита вдоль оси трубки реактора в зону контакта с газом-реагентом. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора и омываемого потоком газа-носителя с примесью газа-реагента и продуктов реакции. Геометрические параметры термоячейки, ее температура, равная 470 К, и время пребывания  $N_2O_5$  в термоячейке подобраны так, чтобы исключить дальнейший распад  $NO_3$ . Пятиокись азота синтезируется заранее по реакции  $O_3 + NO_2 + M \rightarrow N_2O_5 + M$  ( $M = O_2$ ) и замораживается в рабочую ампулу. Ампула помещена в криостат с регулировкой температуры в пределах 113–283 К с точностью  $\pm 0.01$  К. Абсолютная концентрация радикалов  $NO_3$  в зоне реакции определяется по реакции титрования  $NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$  при подаче через дополнительный ввод измеряемого потока  $NO$  в гелии. Окончание гетерогенного процесса взаимодействия  $NO_3$  с сажей в потоке гелия контролировали масс-спектрометрически по прекращению расхода этого газофазного реагента.

#### Основные параметры реактора

Внутренний диаметр трубки реактора – 1.3 см; внешний диаметр стержня из нержавеющей стали – 0.2 см; максимальная длина стержня 50 см; давление – 1–1.5 Торр; скорость потока газа-носителя – 400–590  $cm\ s^{-1}$ .

#### Нанесение сажи и приготовление образца для анализа

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали, без дополнительной подачи сжатого воздуха. Центральный стержень из нержавеющей стали общей площадью 32.8  $cm^2$  располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени и вращали стержень вручную. Массу нанесенной на стержень сажи определяли взвешиванием на весах с точностью 0.1 мг. При нанесении сажи за время 20 мин масса сажи составила от 4 до 6 мг. Стержень с нанесенной сажей сразу вставляли в

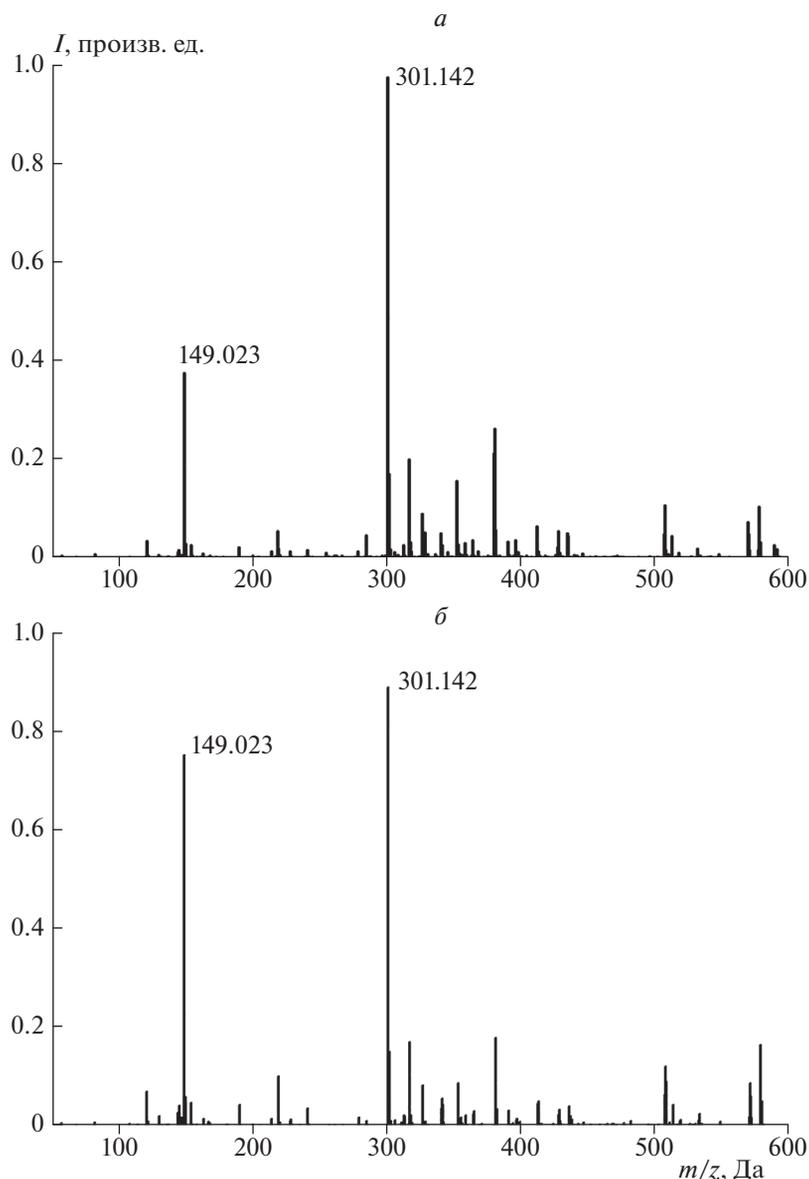


**Рис. 1.** Кинетическая кривая расхода радикалов  $NO_3$  при их захвате на свежем покрытии из метановой сажи при  $T = 297$  К,  $p = 0.9$  Торр,  $[NO_3] = 1.6 \cdot 10^{13}$   $cm^{-3}$ , скорость потока – 658  $cm\ s^{-1}$ , время контакта – 3.04 мс; символы:  $\circ$  – концентрация  $NO_3$ , измеряемая в отсутствие покрытия,  $\bullet$  – при чередующемся введении стержня с покрытием в поток  $NO_3$ .

реактор и откачивали в течение нескольких часов под вакуумом при  $\sim 10^{-4}$  Торр. Прореагировавшую сажу смывали ацетонитрилом марки “ЧДА” объемом  $\sim 20$  мл и центрифугировали, чтобы не забивались капилляры электроспрейного ионного источника.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример контроля процедуры обработки сажи радикалами  $NO_3$  приведен на рис. 1. При первом введении стержня с сажевым покрытием в поток радикалов наблюдается их первоначальный большой расход. При повторных введениях происходит дальнейшая модификация поверхности. Процесс обработки продолжается до тех пор, пока регистрируемая концентрация газофазного реагента на линии  $m/z = 62$  не перестает изменяться после очередного ввода стержня с сажевым покрытием в поток  $NO_3$ . Следует отметить, что поток газофазных реагентов состоит из равного количества  $NO_3$  и  $NO_2$ , выходящих из термоячейки после разложения  $N_2O_5$ . Ранее [24] было установлено, что захват  $NO_2$  на покрытии из метановой сажи в наших условиях протекает с коэффициентами захвата, на два порядка меньшими по сравнению с захватом на покрытии из  $NO_3$ -сажи. По этой причине в данной работе захват спутного реагента  $NO_2$  мы не учитывали. После обработки сажевого покрытия радикалами  $NO_3$  стержень с нанесенным по-



**Рис. 2.** Масс-спектр высокого разрешения в положительных ионах: *a* – исходная сажа, *б* – сажа после экспозиции к радикалам NO<sub>3</sub>.

крытием извлекали из реактора и покрытие смывали ацетонитрилом. Приготовленный таким образом раствор анализировали по составу продуктов.

Анализ раствора твердых продуктов захвата NO<sub>3</sub> на сажевом покрытии проводили с использованием тандемного прибора ГХ/МС *Agilent 6890/5973* с ионизацией электронным ударом и масс-спектрометра высокого разрешения *Exactive Orbitrap, ThermoFisher Scientific* с электроспрейным ионным источником. Результаты анализа приведены на рис. 2, 3. Оказалось, что масс-спектры высокого разрешения, приведенные на рис. 2, затруднительно использовать с целью идентификации индивидуального органического вещества из-за сложного

многокомпонентного состава исходного образца. Однако они оказываются полезны в качестве подтверждения содержания в образце некоего конкретного целевого соединения, после того как оно идентифицировано по хроматографическому пику и набору нескольких характерных масс-спектральных пиков этого целевого вещества, зарегистрированных на тандемном приборе. Так, в последних столбцах табл. 2 и 3 указаны зарегистрированные протонированные молекулярные ионы и наиболее интенсивные осколочные ионы искомого соединения. Максимальное отличие экспериментальных величин  $m/z$  зарегистриро-

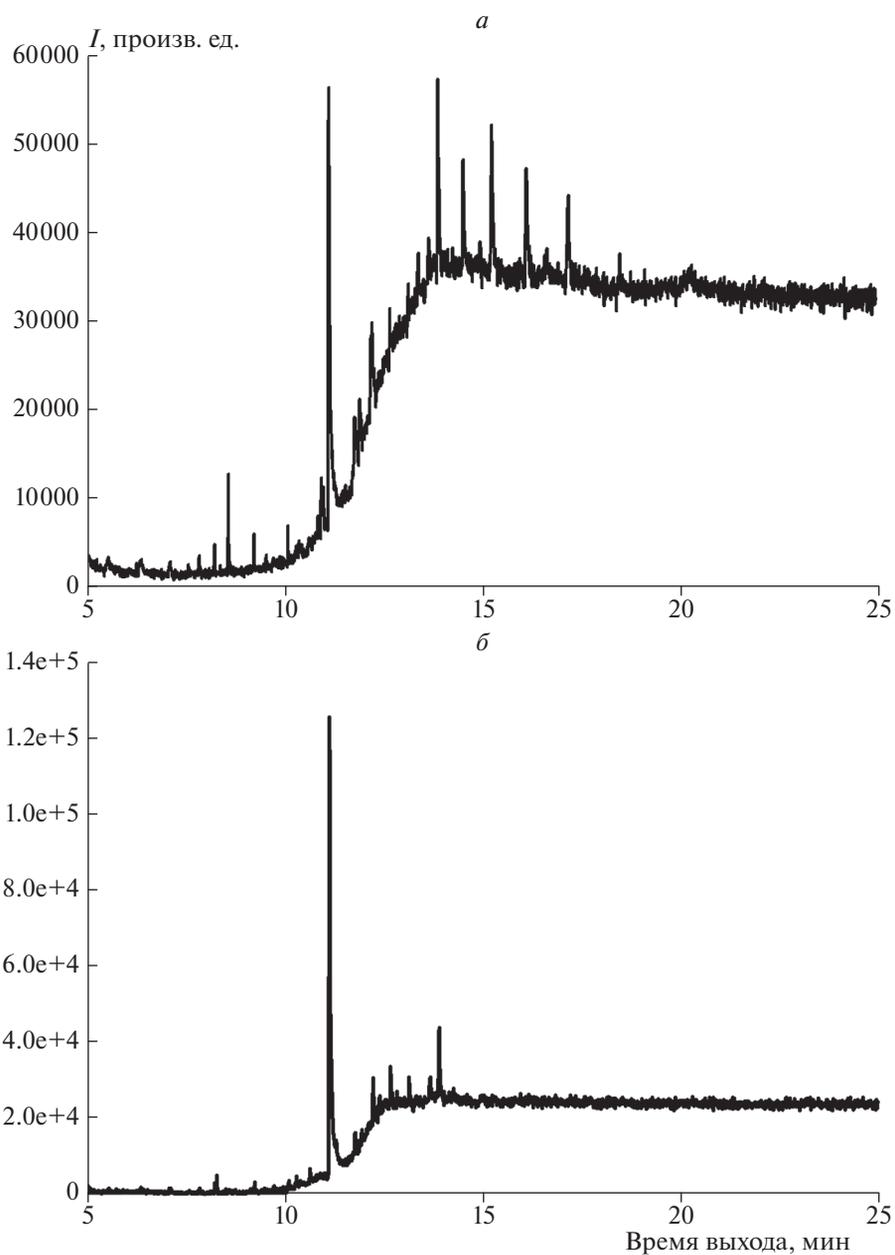


Рис. 3. Хроматограмма образца сажи: *a* – исходная сажа, *б* – сажа после обработки радикалами  $\text{NO}_3$ .

Таблица 1. Хроматографические пики исходной сажи (рис. 3*a*), которые не изменяются после экспозиции сажи в потоке радикалов  $\text{NO}_3$

Время выхода, мин	Соединение	Формула	<i>M</i>	ID NIST
11.148	дибутил фталат группа парафинов	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278.152	66999
11.790		$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$		
11.953		$n \geq 10$		
12.246				
12.685				
13.154				
13.680				
13.908	диоктил фталат	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	390.277	66784

Таблица 2. Хроматографические пики исходной сажи (рис. 3а), которые исчезают после экспозиции сажи в потоке радикалов NO<sub>3</sub>

Время выхода, мин	Соединение	Формула	M	ID NIST	[M + H] <sup>+</sup>
8.59	дибутилгидрокси толуол	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O	220.183	84224	–
10.95	метилловый эфир пальметиновой кислоты	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.256	28354	–
10.994	метил(гидроксифенил) пропионат	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>3</sub>	292.204	96940	+
12.246	пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202.078	83585	–
14.538	гептилоктил фталат	C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub>	376.241	67005	+
15.27	производная	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	362.246	67159	+
16.14	фталевой				
17.21	кислоты				

Примечание: в последнем столбце знак “минус” означает, что ион [M + H]<sup>+</sup> отсутствует; знак “плюс” – ион присутствует.

Таблица 3. Хроматографические пики продуктов (рис. 3б), которые появляются после экспозиции исходной сажи в потоке радикалов NO<sub>3</sub>

Время выхода, мин	Соединение	Формула	M	ID NIST	[M* + H] <sup>+</sup>
8.299	3,4-диметокси-ацетофенон	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	180.079	72479	M* = C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub>
10.31	группа парафинов	C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	156.196	16533	M* = C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
10.65	бутил карбобутоксид-метил фталат	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	336.157	67152	M* = C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub>

Примечание: M\* – фрагмент соединения.

ванных ионов от рассчитанных величин  $m/z$  составляет не более 0.003 Да.

Гораздо большей информативностью обладает метод хромато-масс-спектрометрии. Результаты обработки хроматограмм, приведенных на рис. 3, просуммированы в табл. 1–3. В этих таблицах приведены идентификационные номера соответствующих веществ из масс-спектральной базы данных NIST [25]. Идентификацию веществ проводили по восьми наиболее интенсивным пикам, учитывая соотношение их интенсивностей согласно справочному значению. Это позволяет практически однозначно определять искомое соединение. Исключение составляет ряд классов веществ, таких как парафины и фталаты, масс-спектры которых практически одинаковы. Из анализа данных табл. 1 и 2 следует, что исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полиароматические, которые полностью расходятся в реакции с радикалами NO<sub>3</sub>. Есть ряд соединений, инертных по отношению к NO<sub>3</sub>. К ним относятся группа парафинов и соединения типа фталатов. В частности, самый интенсивный хроматографический пик со временем выхода 11.148 мин соответствует дибутилфталату (ДФФ), который является пластификатором при изготовлении полиэтиленовых ампул для приготовления тестируемых образцов сажи и продуктов ее реакции с NO<sub>3</sub>. Масс-спектральные пики

этого пластификатора наиболее интенсивны и в масс-спектрах высокого разрешения исходной и обработанной сажи, приведенных на рис. 2:  $m/z = 149.024$  (C<sub>8</sub>O<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> – основной осколочный ион из ДБФ) и  $m/z = 301.142$  (Na–ДФФ<sup>+</sup>). В исходной саже и среди продуктов ее реакции с NO<sub>3</sub> нитросоединений не обнаружено, в то время как при захвате NO<sub>2</sub> на сажах различного типа с использованием ИК-спектроскопии ранее были обнаружены поверхностные группы R–NO<sub>2</sub>, R–ONO<sub>2</sub>, R–ONO [8].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из анализа хромато-масс-спектрометрических данных по составу свежей метановой сажи и сажи, обработанной радикалами NO<sub>3</sub>, можно сделать следующие выводы. Исходная сажа содержит ряд ароматических соединений, включая и полиароматические, которые полностью расходятся в реакции с радикалами NO<sub>3</sub>. Есть ряд соединений, инертных по отношению к NO<sub>3</sub>. К ним относятся группа парафинов и соединения типа фталатов.

Среди продуктов захвата NO<sub>3</sub> на саже обнаружены соединения класса фталатов и установлено, что после окончания реакции захвата NO<sub>3</sub> эти продукты являются преобладающими. Таким образом, при захвате NO<sub>3</sub> на покрытии из метановой

сажи, по-видимому, происходит разрыв ароматического кольца ПАУ с образованием не нитросоединений, а именно фталатных групп.

Результаты работы позволят проводить количественные оценки изменения регионального химического состава тропосферы на базе модельного описания захвата азотсодержащих газов на поверхности частиц органического аэрозоля [26–28] в совокупности с данными по эмиссии  $\text{NO}_x$  и данными полевых измерений концентрации аэрозольной компоненты.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goliff W.S., Luria M., Blake D.R. et al.* // Atmos. Environ. 2015. V. 114. P. 102.
2. *Sobanski N., Tang M.J., Thieser J. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 4867.
3. *Brown S.S., Dubé W.P., Peischl J. et al.* // J. Geophys. Res. 2011. V. 116D. P. 24305.
4. *Martinez M., Perner D., Hackenthal E.-M. et al.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 22685.
5. *Stadler D., Rossi M.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5420.
6. *Cohen J.B., Wang C.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2014. V. 119. P. 307.
7. *Mahmood R., von Salzen K., Flanner M. et al.* // J. Geophys. Res. Atmospheres. 2016. V. 121. P. 7100.
8. *Kirchner U., Scheer V., Vogt R.* // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 8908.
9. *Arens F., Gutzwiller L., Baltensperger U. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 2191.
10. *Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M.* // Appl. Spectrosc. 1985. V. 39. P. 143.
11. *Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E. et al.* // Atmos. Environ. 2012. V. 61. P. 15.
12. *Salgado M.S., Rossi M.J.* // Internat. J. Chem. Kin. 2002. V. 34. P. 620.
13. *Onischuk A.A., di Stasio S., Karasev V.V. et al.* // J. Aerosol Sci. 2003. V. 34. P. 383.
14. *Dobbings R.A.* // Aerosol Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 485.
15. *Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E. et al.* // Water, air, and soil pollution. 1991. V. 60. P. 279.
16. *Hong W.-J., Jia H., Ma W.-L. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2016. V. 50. P. 7163.
17. *Pitts J.N., Jr., Zielinska B., Sweetman J.A. et al.* // Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 911.
18. *Durant J.L., Lafleur A.L., Plummer E.F. et al.* // Environ. Sci. Technol. 1998. V. 32. P. 1894.
19. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A 2007. V. 111. P. 1914.
20. *Saathoff H., Naumann K.-H., Riemer N. et al.* // Geophys. Res. Lett. 2001. V. 28. P. 1957.
21. *Mak J., Gross S., Bertram A.K.* // Ibid. 2007. V. 34. P. L10804.
22. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 1. С. 80.
23. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Чудинов А.В., Каштанов С.А.* // Хим. физика. 2010. Т. 29. № 5. С. 39.
24. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Каштанов С.А., Шардакова Э.В.* // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 2. С. 86.
25. [www.sisweb.com/software/ms/nist.htm](http://www.sisweb.com/software/ms/nist.htm)
26. *Poschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989.
27. *Shiraiwa M., Garland R.M., Poschl U.* // Ibid. 2009. V. 9. P. 9571.
28. *Kaiser C., Riemer N., Knopf D.A.* // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2011. V. 11. P. 5127.